

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

**2 428 619**

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

A1

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

**N° 78 17509**

(54) Procédé de préparation d'un additif de prise pour mélanges à base de laitier granulé de haut fourneau, comprenant sulfate de soude et chaux, et additif ainsi préparé.

(51) Classification internationale. (Int. Cl 3) C 04 B 7/18; E 01 C 5/06, 7/10.

(22) Date de dépôt ..... 12 juin 1978, à 15 h 45 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 2 du 11-1-1980.

(71) Déposant : Société anonyme dite : SETEC GEOTECHNIQUE, résidant en France.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet J. Bonnet-Thirion, L. Robida et G. Foldés.

L'invention a trait à un procédé de préparation d'un additif de prise pour mélange de laitier granulé de haut-fourneau et granulats et analogues, tels que mis en oeuvre notamment en travaux routiers, de génie civil ou de bâtiment, l'additif étant composé essentiellement de sulfate, soude et chaux.

Le brevet français N° 2.191.550 décrit un liant hydraulique du genre comprenant du laitier granulé et un additif servant de catalyseur de prise, cet additif étant constitué de gypse additionné de 5 à 10% en poids de soude caustique. Ce brevet fait apparaître les avantages de cet additif sur les additifs antérieurs constitués de soude ou de chaux sans addition de gypse, notamment en ce qui concerne la résistance à long terme des mélanges de laitiers.

Par ailleurs, on a réalisé un activant de prise comprenant du gypse et de la chaux, les pourcentages en poids par rapport au laitier étant de 0,3 à 0,6% pour la chaux, et de 2 à 10% pour le gypse. Cet activant de prise fait apparaître à court terme (jusqu'à 28 jours) une résistance à la compression du mélange supérieure à celle obtenue avec l'additif gypse/soude. Toutefois, la Demanderesse a constaté qu'à plus long terme (par exemple 60, 90, 180 jours) les mélanges préparés avec un additif gypse/soude présentaient une résistance accrue dépassant celle des mélanges préparés avec un activant gypse/chaux.

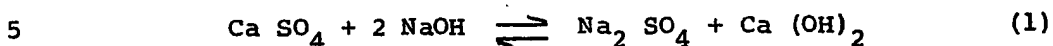
L'additif de prise gypse/soude selon le brevet 2.191.550 peut être préparé en dispersant dans du gypse finement divisé de la soude caustique fondue, l'opération étant effectuée à une température supérieure au point de fusion de la soude, vers 300°C. Il est évident que la nécessité de travailler à une température élevée sur un produit agressif comme la soude fondue présente des difficultés qui conduisent à un prix de revient relativement élevé.

On a préparé l'additif gypse/soude en mélangeant à du gypse une solution aqueuse de soude (à 50%) et en faisant évaporer l'excès d'eau par un courant d'air chaud.

Toutefois le produit obtenu, après évaporation de l'humidité est chaud et instable, et a tendance à se rehydrater. On a constaté que lorsque le mélange est refroidi jusque vers 50°C à l'abri de l'humidité, la rehydratation est très réduite.

Au cours du mélange de sulfate de calcium partiellement déshydraté et de la solution de soude, il se forme très souvent des mottes dans la masse, ce qui conduit à une répartition irrégulière de l'additif dans les mélanges liants-granulats.

Lorsque l'on met en présence du sulfate de calcium, tel que gypse, et de la soude caustique, il se produit un déplacement partiel de la chaux du sulfate de calcium par la soude, selon la réaction :



les conditions d'équilibre étant fonction de la température et du taux d'humidité du mélange. On considérera donc que l'additif de prise se définit de façon suffisante par sa composition brute exprimée par exemple par les teneurs relatives en sulfate, chaux, 10 soude et eau, sans préciser dans quelles proportions ces composants sont respectivement liés.

Ainsi l'additif de prise selon le brevet 2.191.550 peut se définir comme contenant sensiblement 80 parties en poids de  $\text{SO}_3$ , 56 parties de  $\text{CaO}$ , 6,5 à 13,5 parties de  $\text{Na}_2\text{O}$  et 38 à 43 parties 15 d'eau, cette dernière représentant moins de 22% en poids de l'additif.

L'invention a pour objet un procédé de préparation d'un additif de prise ayant une composition brute correspondant à la composition précitée, l'additif ayant une composition régulière, étant 20 peu hygroscopique, peu agressif, se conservant bien et d'un prix de revient modéré.

A ces effets l'invention propose un procédé de préparation d'un additif de prise pour mélange de laitier granulé de haut-fourneau et granulats et analogues, tels que mis en oeuvre notamment en travaux routiers, composé essentiellement de sulfate, chaux 25 et soude avec une quantité d'eau inférieure à 22% en poids de l'additif, sa composition brute correspondant sensiblement à celle d'un additif obtenu par addition à du gypse de 5 à 10% en poids par rapport au gypse de soude caustique, caractérisé en ce que, à du 30 gypse partiellement déshydraté et pulvérulent on ajoute, par rapport au poids de gypse, 12 à 24% en poids de sulfate de sodium et de la chaux à raison de 3,6 à 9,5 % en poids de  $\text{CaO}$  et on mélange intimement les composants précités, la température finale du mélange étant comprise entre l'ambiante et 50°C.

35                    La Demanderesse a découvert que l'additif de prise constitue par addition à du gypse de sulfate de sodium et de chaux en proportions telles que la composition brute soit équivalente à celle de l'additif selon le brevet 2.191.550, avait une action sur la prise de mélanges à base de laitier granulé très semblable à celle de 40 l'additif gypse/soude précité en ce qui concerne notamment la

résistance à la compression à long terme, tandis qu'il ne présentait pas les inconvénients d'instabilité et de mottage au transport ou au stockage. Les travaux de la Demanderesse conduisent à penser que tant que l'additif de prise selon l'invention reste sec, 5 la chaux ne réagit pratiquement pas avec le sulfate de sodium, tandis que lorsque de l'eau est apportée au mélange, la chaux se dissout quelque peu, et, au contact du sulfate de sodium soluble forme un précipité de sulfate de calcium très peu soluble. La soude libérée par cette réaction est alors active pour induire la prise 10 du laitier.

De préférence on ajoute au gypse de 14 à 20% en poids de sulfate de sodium et de 4,5 à 8% en poids de chaux.

Pour des laitiers à activité moyenne utilisée couramment, l'additif se composera avantageusement de gypse déshydraté jusqu'à 15 correspondre en moyenne environ à un monohydrate, avec 16% en poids de sulfate de sodium et 7% de chaux.

On préfère que la granulométrie du gypse soit comprise entre 50 et 300  $\mu\text{m}$ , les particules de gypse trop grosses ou trop fines perturbant la dispersion et le mélange des composants.

20 Sous un autre aspect l'invention vise également l'additif de prise préparé par le procédé précité, et l'application de l'additif à la préparation de mélanges à base de laitiers de composition usuelle, l'additif étant ajouté à la composition à raison de 0,5 à 1,5% en poids par rapport au laitier.

25 Les caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront d'ailleurs de la description qui va suivre, à titre d'exemple, en référence au dessin annexé ; celui-ci est un diagramme représentant l'évolution de la résistance de mélanges de laitier comportant un additif de prise selon l'invention, comparés à des additifs de 30 prise connus.

Tous les mélanges essayés étaient des sables-laitiers contenant 1% en poids d'additif. Le diagramme comporte le temps en abscisses, à échelle logarithmique, et en ordonnées la résistance en compression exprimée en bars.

35 Les courbes 1, 2, 3 et 4 correspondent respectivement à des additifs constitués de chaux, gypse/chaux, gypse/soude selon le brevet 2.191.550, et un additif selon l'invention comprenant 80% de gypse, 13% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhydre et 7% de  $\text{Ca}(\text{OH})^2$ .

A l'examen des courbes on constate que le mélange additionné 40 de chaux (courbe 1) sans autres présente une résistance qui croît

lentement et n'atteint, à 360 jours, qu'une résistance de 14 bars.

Le mélange avec additif gypse/chaux (courbe 2) présente une résistance de départ (à 7 jours) relativement élevée de 6 bars, qui croît au cours du temps pour atteindre 26 bars à 28 jours, 34 bars vers 60 jours et 44 bars à 360 jours. Le mélange avec additif gypse/soude (courbe 3) présente une résistance de départ du même ordre que le mélange (1), soit 1 bar, avec une croissance rapide de résistance : 26 bars à 28 jours, 44 bars à 60 jours, qui se ralentit ensuite quelque peu passant par 48 bars à 90 jours, 53 bars à 180 jours et 55 bars à 360 jours.

Le mélange contenant l'additif selon l'invention présente (courbe 4) une résistance de départ semblable à celles des mélanges 1 et 3. La résistance croît pour atteindre à 60 jours environ celle du mélange 2 (additif gypse/chaux), tout en restant inférieure à celle du mélange 3. Cependant la croissance de résistance reste soutenue : 38 bars à 90 jours, 45 bars à 180 jours, 50 bars à 360 jours, pour atteindre ultérieurement une résistance au moins comparable à celle du mélange 3.

Il apparaît bien que l'additif selon l'invention est comparable en résultats de résistance à long terme à l'additif gypse/soude, et nettement supérieur de ce point de vue aux additifs gypse/chaux, et a fortiori à la chaux utilisée seule en additif. Par ailleurs la préparation et la mise en oeuvre de l'additif gypse/chaux/sulfate de sodium sont plus aisées, l'additif ne formant pas de mottes et étant de composition plus régulière.

On notera que, bien que les prix rendus des composants d'additif dépendent pour une large part du prix de transport, le prix départ usine du sulfate de sodium est nettement inférieur à celui de la soude caustique, en sorte que fréquemment l'additif selon l'invention sera moins onéreux que l'additif gypse/soude.

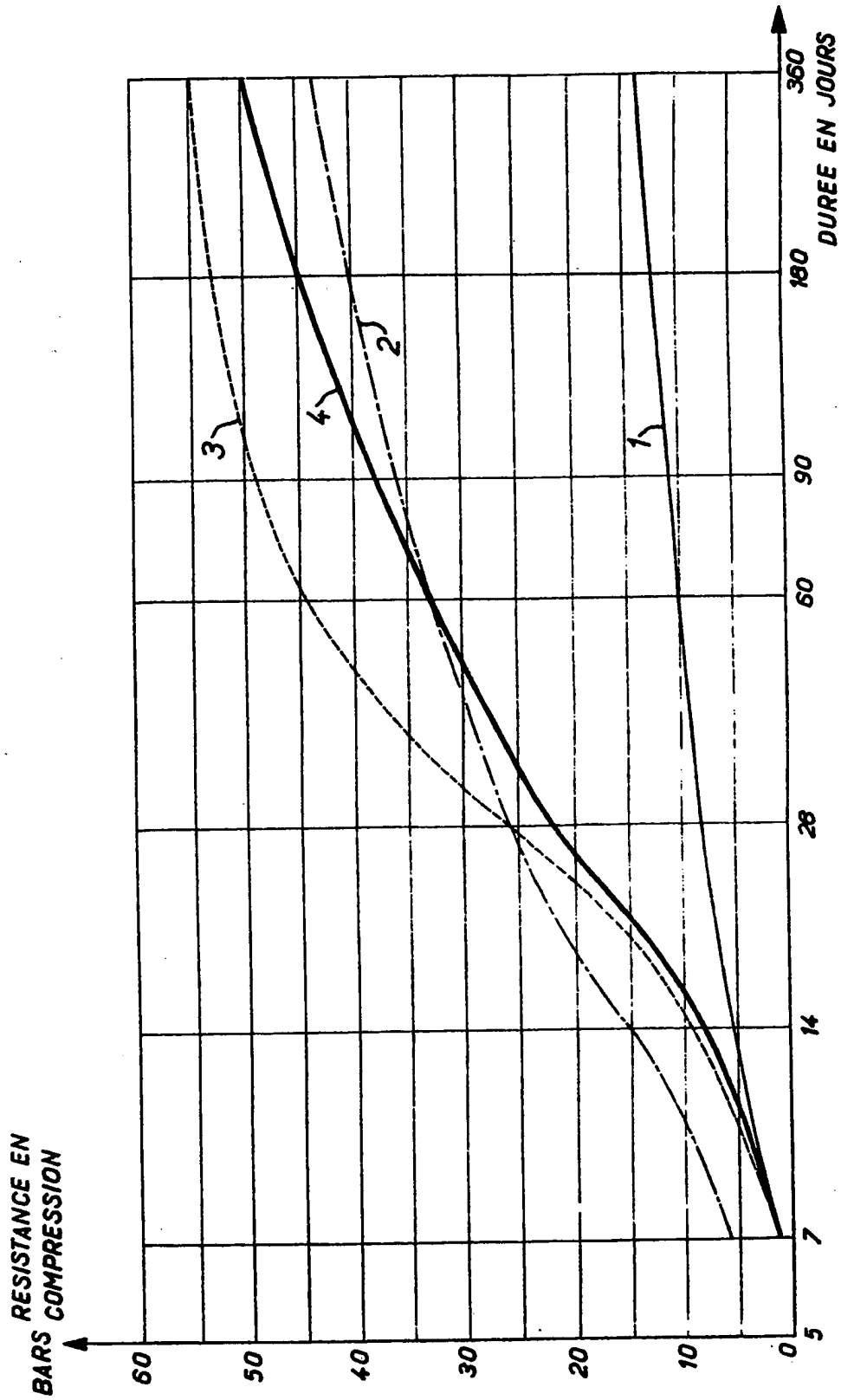
Des essais analogues à l'essai représenté courbe 4 ont montré qu'en faisant varier les teneurs de l'additif en sulfate de sodium entre 10 et 24% et en chaux entre 3,7 et 9% (chaux comptée en CaO) les résultats étaient comparables.

Il n'échappera pas à l'homme du métier que, pour l'additif selon l'invention, comme pour les additifs de l'état de la technique, le gypse utilisable peut être un sous-produit de l'industrie des phosphates (dit phospho-gypse).

Bien entendu l'invention n'est pas limitée aux exemples décrits mais en embrasse toutes les variantes d'exécution.

REVENDECATIONS

1. Procédé de préparation d'un additif de prise pour les mélanges traités aux laitiers granulés et analogues, tels que mis en oeuvre notamment en travaux routiers, de génie civil ou de bâtiment, additif composé essentiellement de sulfate de calcium, de sulfate de sodium et de chaux, dont la composition brute comptée en  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , correspond sensiblement à celle d'un additif obtenu par addition à du gypse de 5 à 10% en poids par rapport au gypse de soude caustique, caractérisé en ce que, à du gypse séché ou partiellement déshydraté, pulvérulent, on ajoute par rapport au poids de gypse, de 10 à 24% en poids de sulfate de sodium et de 3,7 à 9% de chaux (comptée en  $\text{CaO}$ ), pulvérulents, on mélange intimement les composants précités, la température finale du mélange étant comprise entre l'ambiante et environ  $50^\circ\text{C}$ .
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'au gypse on ajoute 13 à 20% en poids de sulfate de sodium et de 4,5 à 8% en poids de chaux (comptée en  $\text{CaO}$ ).
3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'au gypse on substitue la quantité correspondante de ses produits de déshydratation.
4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'au gypse déshydraté jusqu'à correspondre environ au semi hydraté, on ajoute sensiblement 13% en poids de sulfate de sodium et 7% de chaux (comptée en  $\text{CaO}$ ).
5. Procédé suivant une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la granulométrie du gypse est comprise dans l'ensemble entre 50 et 300 microns.
6. Additif de prise préparé suivant une quelconque des revendications 1 à 5.
7. Application de l'additif de prise selon la revendication 6 à la préparation de mélange à base de laitier, notamment pour travaux routiers, de génie civil, bâtiment ou portuaires, caractérisée en ce que l'additif est ajouté à une composition usuelle de mélange de granulats et de laitier à raison de 0,5 à 1,5% environ en poids par rapport au poids du mélange.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**